

国庆期间南岭背景大气中 PAN 的浓度特征与来源

廖敏萍¹,龚道程¹,王少霞²,刘 涛¹,王 好^{1*},邓 硕¹,欧 劲³,郑 显³,王伯光¹(1.暨南大学环境与气候研究院, 广东 广州 511443; 2.中国环境科学学会,北京 100082; 3.广东省粤北区域生态环境监测中心暨广东省韶关生态环境监测中心站,广东 韶关 512026)

摘要:为了评估华南地区国庆期间频发的大范围区域光化学污染事件对华南背景大气的影响,2018年国庆节前后(9月19日~10月19日),在广东南岭国家大气背景站对光化学污染的代表产物过氧乙酰硝酸酯(PAN)开展了连续在线观测,并对PAN的浓度特征和来源进行了分析。结果表明,研究期间南岭PAN的平均体积浓度为 $(0.66 \pm 0.54) \times 10^{-9}$,最大值为 2.33×10^{-9} ,显著高于国内外其他背景站点($(0.21 \sim 0.44) \times 10^{-9}$),且PAN的夜间浓度一直维持在较高的水平;PAN和O₃($r=0.90$)、NO₂($r=0.87$)的相关性较强,通过PAN和O₃的线性拟合估算出O₃的大气背景体积浓度为 $(46.22 \pm 0.65) \times 10^{-9}$,表明南岭光化学反应十分活跃;受区域光化学污染事件的影响,国庆期间南岭PAN的浓度显著升高,达到 $(1.18 \pm 0.45) \times 10^{-9}$,而同期NO/NO₂比值降低,导致PAN大气寿命延长,有利于PAN的本地累积;结合气团后向轨迹,潜在源贡献分布以及前体物NO₂的全国分布特征分析,发现国庆期间高浓度PAN主要来自湖南,湖北、河南、江西等华中地区。

关键词:过氧乙酰硝酸酯(PAN); 大气氧化性; 森林背景站; 天井山

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2021)06-2493-11

Concentration characteristics and sources of PAN at Nanling background station during the National Day holidays. LIAO Min-ping¹, GONG Dao-cheng¹, WANG Shao-xia², LIU Tao¹, WANG Hao^{1*}, DENG Shuo¹, OU Jie³, ZHENG Yu³, WANG Bo-guang¹ (1.Institute for Environmental and Climate Research, Jinan University, Guangzhou 511443, China; 2.Chinese Society for Environmental Sciences, Beijing 100082, China; 3.Guangdong Northern Regional Ecological Environment Monitoring Center and Guangdong Shaoguan Ecological Environmental Monitoring Center Station, Shaoguan 512026, China). *China Environmental Science*, 2021,41(6): 2493~2503

Abstract: To evaluate the influence of the frequent large-scale regional photochemical pollution events on the background atmosphere in South China during the National Day holiday, continuous online observations of peroxyacetyl nitrate (PAN) a representative product of photochemical pollution, were conducted for the first time at Nanling National Atmospheric Background Monitoring Station in Guangdong, around the National Day of 2018 (September 19th~October 19th). The concentration characteristics and sources of PAN were also analysed. The average volume concentration of PAN during the period was $(0.66 \pm 0.54) \times 10^{-9}$, with the maximum value of 2.33×10^{-9} , which was significantly higher than other background sites in China and abroad ($(0.21 \sim 0.44) \times 10^{-9}$), and the concentration at night was constantly high. Additionally, PAN correlated well with O₃ ($r = 0.90$) and NO₂ ($r = 0.87$), and the atmospheric background volume concentration of O₃ was estimated to be $(46.22 \pm 0.65) \times 10^{-9}$ by a linear fitting method, indicating that the photochemical reaction at Nanling was active. As a result of the regional photochemical pollution events, the concentrations of PAN at Nanling site increased significantly during the National Day holiday, reaching $(1.18 \pm 0.45) \times 10^{-9}$, while NO/NO₂ ratio decreased during the same period, resulting in a prolonged atmospheric lifetime of PAN and contributing to local accumulation of PAN. Combining the backward trajectory of the air mass, the distribution of potential sources and the nationwide distribution characteristics of the precursor NO₂, it was found that the high concentration of PAN during the National Day holiday at Nanling site mainly came from Hunan, Hubei, Henan, Jiangxi and other central regions of China.

Key words: peroxyacetyl nitrate; atmospheric oxidation; forest background station; Tianjing mountain

过氧乙酰硝酸酯(PAN)是大气中活性氮的重要组成成分,由挥发性有机物(VOCs)经氧化生成过氧乙酰自由基(PA)后与大气中NO₂发生光化学反应生成^[1]。PAN对温度依赖性较强,低温下可从源区长距离输送到清洁地区,随着温度升高可热解释放出NO₂和PA自由基,是活性氮的移动载体和夜间自由

基(如PA自由基)的重要来源^[2],了解PAN在清洁背景地区的浓度特征对研究区域性光化学污染问题

收稿日期: 2020-12-23

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC0213901);国家自然科学基金资助面上项目(42077190,41877370);广东省科技厅专项科学考察项目(2019B121202002)

* 责任作者,研究员,haowang201314@126.com

有着重要意义^[3-4].

大气污染物的浓度变化与人类活动息息相关,例如工业生产、交通出行等人类生产生活方式对大气污染物的产生与变化有着重要的影响^[5-6].国内外除了普遍分析它们的月变化、季节变化以及不同污染过程的变化差异和影响因素之外,对周末与非周末间污染物的“周末效应”的研究也较为广泛^[7-9],大部分研究表明周末和工作日间居民有规律的活动对污染物的浓度水平和时空变化等均表现出较大的影响,但目前对国庆假期效应如何影响区域光化学污染的研究较少.国庆节是中国重要的法定节假日之一,是各地人口流动频繁的旅游高峰期,国庆期间不同地区光化学污染程度受人们有规律变化活动的影响存在显著的差异.例如,2016年国庆期间长沙市民以外出旅游为主,城区人口和交通量减少,假期间表现出较好的空气质量^[10],2018年由于假期间人为源排放增加和气象条件的影响,除中国西部外,南部、东部和北部地区的部分省会城市和旅游城市的O₃日最大8h浓度均有不同程度的增加,如广东地区,发生了大范围的O₃污染事件^[11-14].

PAN作为大气中重要的二次光化学产物,相比于O₃,是更为有效的光化学污染发生的指示剂,对其在传统假期间的观测研究将有助于更进一步了解当地光化学污染水平,而国内现有的假期效应研究主要以城市地区PM_{2.5}和O₃为主,缺乏对偏远背景地区假期间光化学污染物PAN的特征了解^[15-18].2018年国庆期间华南地区爆发了大面积的严重空气污染,本研究基于观测数据,分析了珠三角地区以北的南岭天井山国家大气背景站2018年国庆前、中、后大气PAN的浓度特征、影响因素及潜在来源,旨在为解决区域性光化学污染问题提供参考依据.

1 实验方法

1.1 站点概况

国家背景大气监测广东南岭站是中国环境监测总站在广东设立的唯一一个环境空气质量背景自动监测站,站点位于广东南岭国家级自然保护区天井山的顶峰,112°53'56"E,24°41'56"N,海拔1690m.该站点处于中国南部和中部的交界山脉地带,周围是大片原始森林,受到本地丰富的生物源和南北区域输送的共同影响.站点以南约170km为城市化发

达且光化学污染问题突出的珠三角城市群,由于东亚季风的关系,在湿季(4月~9月)会受到来自中国南海的暖湿气团影响,而干季(10月~次年3月)更容易受到我国中东部地区的干冷气团影响^[19-20].

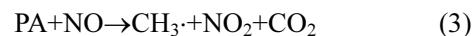
1.2 观测设备

利用PANs在线分析仪^[21](PANs-1000:杭州聚光科技有限公司,中国)对站点大气PAN浓度进行连续观测.采样点设于站房二楼屋顶,采样管入口距地面1.5m.为了减少吸附损失,进样单元均使用特氟龙管.色谱分离部分主要由内径0.53mm,长5m,膜厚1μm的熔融石英毛细管组成(型号:RTX-200),柱箱温度和ECD温度分别控制在12和50℃.仪器时间分辨率为5min,检测限为50×10⁻¹².标定时,由20×10⁻⁶丙酮标气与1×10⁻⁶NO标气(Scott Inc.,USA)在285nm紫外线照射下的反应室中合成PAN标准气体,然后使用质量流量控制器(MFC)分别控制丙酮(设置充分过量)和NO标气流量,通过控制NO标气流量配制所需的PAN标气浓度,NO转化率为(93±5)%.

O₃、氮氧化物(NO-NO₂-NO_x)、SO₂和CO分别使用紫外光度仪(Model 49i,Thermo Scientific,Inc.,USA)、化学发光分析仪(Model 42i-TL,Thermo Scientific Inc.,USA)、脉冲紫外荧光(Model 43i-TLE,Thermo Scientific Inc.,USA)和增强型痕量分析仪(Model 48i-TLE,Thermo Scientific Inc.,USA)进行监测.O₃、NO_x、SO₂和CO的检出限分别为0.5×10⁻⁹、0.05×10⁻⁹、0.05×10⁻⁹和40×10⁻⁹.气象参数,包括温度、相对湿度、风速、风向等,使用集成传感器套件(WXT520,Vaisala,Inc.,Finland)测量.

1.3 PA自由基和PAN大气寿命的估算

PA自由基在光化学活动中起着非常重要的作用,目前对于PA自由基的直接测量仍然非常缺乏和困难^[22].假设PAN的生成(1)和热分解过程(2)相对平衡,而PA自由基可通过与NO反应去除(3),则PA自由基浓度可使用公式(4)进行初步估算:



$$[\text{PA}] = \frac{k_2 [\text{PAN}]}{k_1 [\text{NO}_2]} \quad (4)$$

由于PAN的主要去除方式是热解^[23],如果忽略其他消除途径,只考虑热降解时,PAN的大气寿命可

以使用公式(5)估算^[24]:

$$\tau[\text{PAN}] = \frac{1}{k_2} \left(1 + \frac{k_1}{k_3 [\text{NO}/\text{NO}_2]} \right) \quad (5)$$

式中: $k_1[9.5 \times 10^{-12} \text{cm}^3 (\text{molecule}\cdot\text{s})]$ 、 $k_2(2.52 \times 10^{16} \exp^{-13573/T} \text{s}^{-1})$ 和 $k_3[1.85 \times 10^{-11} \text{cm}^3 (\text{molecule}\cdot\text{s})]$ 分别是反应式 1、2 和 3 的速率常数^[25-26]. [PAN]、[PA] (单位: $\times 10^{12}$)、[NO]和[NO₂]表示各物质的浓度(单位: $\times 10^9$). T(单位:°C)和[NO/NO₂]分别表示大气温度和 NO/NO₂ 比值.

1.4 后向轨迹和潜在源贡献估算

为了解站点高浓度气团的来源和输送途径, 使用混合单粒子拉格朗日综合轨迹(HYSPLIT)模型进行了气团的后向轨迹模拟^[27]. 以天井山站点的海拔高度 1690m 为起点, 计算了研究期间每天每小时 72h 气团的后向轨迹, 共获得了 744 条有效的气团轨迹数.

应用基于后向轨迹的潜在源贡献函数(PSCF)来明确高浓度 PAN 的潜在源区域. 使用 TrajStat 插件(基于地理信息系统的软件程序)对 PSCF 值进行估算^[28], 通过将模拟的后向轨迹气团与监测地点对应的每小时 PAN 浓度相结合, 来显示高浓度气团的潜在源区域, PSCF 值越高则认为对研究地区 PAN 的源贡献越大^[29-30]. 气团区域范围设定为 7~56°N, 70~130°E, 网格分辨率 0.5°×0.5°, 取 PAN 均值浓度作为标准值进行估算分析.

为减少网格的不确定性, 将 PSCF 值乘以任意权重函数 W_{ij} , 该方法已在较多研究中使用^[29-31]. 在本文中, 使用以下 W_{ij} 值进行估算, 其中 n_{ave} 是每个网格中端点的平均数:

$$W_{ij} = \begin{cases} 1.00 & n_{ij} > 3n_{ave} \\ 0.70 & 1.5n_{ave} < n_{ij} \leq 3n_{ave} \\ 0.42 & n_{ave} < n_{ij} \leq 1.5n_{ave} \\ 0.17 & n_{ij} \leq n_{ave} \end{cases}$$

1.5 其他数据来源说明

后向轨迹气象数据来源:<https://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>; 全国站点 O₃ 和 NO₂ 数据来源:<https://beijingair.sinaapp.com/>.

2 结果与讨论

2.1 PAN 的浓度特征

2.1.1 污染物的浓度水平 如图 1 所示, 除 PAN 外, 各物质体积浓度由对应的质量浓度转换获得. 研究

期间,PAN 污染物的小时均值为 $(0.66 \pm 0.54) \times 10^{-9}$ ($n=709$), 最大值为 2.33×10^{-9} . 日均最小值在 9 月 19 日~9 月 20 日, 为 0.13×10^{-9} , 日均最大值在 10 月 5 日, 为 1.86×10^{-9} . 常规污染物 O₃、NO₂、NO、CO、SO₂ 均值分别为 $(73.48 \pm 24.80) \times 10^{-9}$ 、 $(2.49 \pm 1.24) \times 10^{-9}$ 、 $(0.40 \pm 0.15) \times 10^{-9}$ 、 $(363.36 \pm 108.26) \times 10^{-9}$ 、 $(1.17 \pm 1.21) \times 10^{-9}$, 气温和湿度(RH)均值分别为 $(14.21 \pm 3.22)^\circ\text{C}$ 和 $(80.62 \pm 14.95)\%$.

2018 年国庆前后(9 月 28 日~10 月 10 日), 广东省出现范围较大且持续时间较长的 O₃ 轻度污染事件, 粤东粤西及广东南部多个城市同时出现类似现象^[12-14], 本站点在 2018 年国庆同样观测到明显的污染过程, 因此, 以这 11d 的污染过程为界将研究时段划分为国庆前(9 月 19 日~9 月 28 日:10d)、国庆中(9 月 29 日~10 月 9 日:11d)、国庆后(10 月 10 日~10 月 19 日:10d)3 个时段进行不同过程分析.

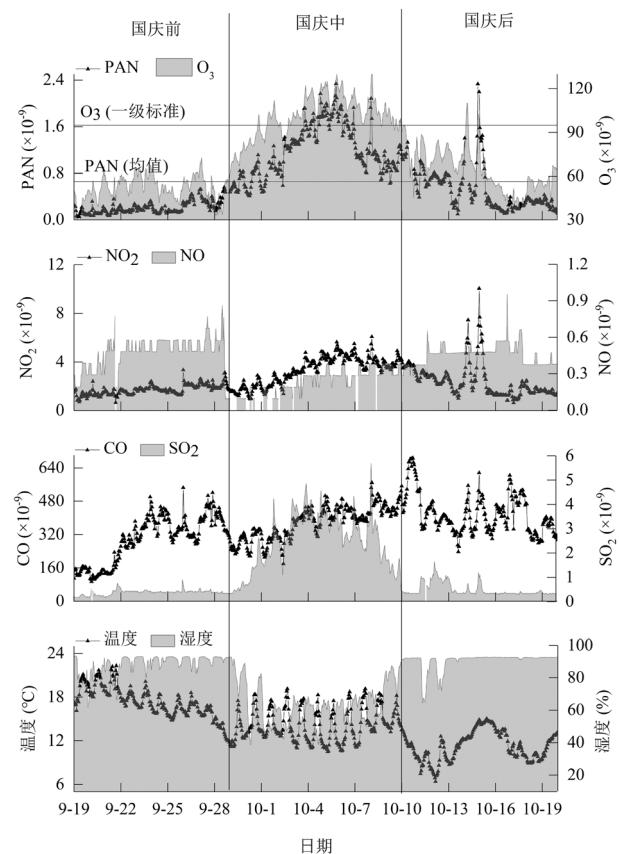


图 1 9 月 19 日~10 月 19 日站点 PAN、O₃、NO₂、NO、CO、SO₂ 体积浓度、温度和湿度小时均值

Fig.1 Time series of hourly concentrations of PAN, O₃, NO₂, NO, CO, SO₂, as well as temperature and humidity, measured at the site from September 19th ~ October 19th 2018

值得注意的是,国庆中站点的 O_3 小时均值有 8d 超过了我国《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)^[32] 一级标准(95×10^{-9}),这时段内 PAN、 O_3 、 NO_2 浓度日均值范围分别为 $0.62 \times 10^{-9} \sim 1.86 \times 10^{-9}$ 、 $73.09 \times 10^{-9} \sim 118.03 \times 10^{-9}$ 、 $1.65 \times 10^{-9} \sim 4.55 \times 10^{-9}$,均达到站点观测期间的较高浓度水平。由表 1 可看出,本站点 9 月~10 月份的 PAN 均值明显大于国内外各背景站($0.21 \sim 0.44 \times 10^{-9}$,特别是国庆期间($1.18 \pm 0.45 \times 10^{-9}$,体积浓

度高于中国其他城市郊区,但低于广东省内其他地区。说明夏秋季节,广东区域大气光化学污染问题依然较严重,特别是在生产等工业活动有所减少的国庆假期也表现出相当高的 PAN 浓度水平。除此之外,北京上甸子在 9 月~11 月也有较高的 PAN 浓度,特别是 2019 年,说明虽然严格管控工业生产等活动的一次污染物排放,但人们的交通出行活动等大范围改变也会对光化学污染物产生较大的影响。

表 1 国内不同地区及国外部分高山站点 PAN 浓度均值和最大值对比

Table 1 Comparison of average and maximum concentrations of PAN measured at the Mt. TJ with previous studies at various sites

研究地点	站点类型(海拔)	研究时间	均值 ($\times 10^{-9}$)	最大值 ($\times 10^{-9}$)	参考文献
广东南岭, 中国南部	高山(1690m)	2018-09~10	0.66	2.33	本研究
		国庆前	0.20	0.56	本研究
		国庆中	1.18	2.33	本研究
		国庆后	0.51	2.33	本研究
西藏纳木错, 中国西部	高原(4745m)	2011-08	0.36	0.76	[15]
		2012-05~07	0.44	0.99	[15]
青海瓦里关, 中国西部	高原(3816m)	2006-07~08	0.44	1.40	[16]
北京上甸子, 中国北部	区域背景(294m)	2018-10	1.01	2.11	[33]
		2019-09~11	1.27	2.87	[34]
香港鹤咀, 中国南部	区域背景(60m)	2011-08~09	0.48	4.96	[35]
香港东涌, 中国南部	郊区	2016-10~11	0.63	7.40	[36]
广东鹤山, 中国南部	郊区	2012-8	1.76	4.65	[37]
广东番禺, 中国南部	郊区	2012-09~11	1.54	12.5	[38]
广东清远, 中国南部	郊区	2006-07	1.32	3.90	[39]
京津冀, 中国北部	郊区	2018-10	0.11	9.82	[30]
Mt. Bachelor, 北美	高山(2763m)	2016-07~09	0.22	0.43	[40]
Blodgett forest, 北美	高山(1315m)	2007-08~10	0.45	1.47	[41]
Zugspitze, 德国	高山(2670m)	2008-09	0.21	0.32	[42]
Jungfraujoch, 瑞士	高山(3580m)	2009-05~2010-06	0.25	1.22	[43]

2.1.2 PAN 与主要污染物的日变化特征 如图 2 所示,国庆中 PAN 和 O_3 均值远高于国庆前和国庆后。 NO_2 作为 PAN 的主要前体物之一,也表现出一致的浓度特征,但 NO/NO_2 在国庆期间明显下降,远低于国庆前和国庆后,表明当地光化学反应十分活跃。这与站点当时的气象条件有关,国庆期间白天辐射较强,加上森林地区丰富的 BVOCs 排放源,为光化学反应提供了很好的反应条件^[12]。国庆中 SO_2 体积浓度也远高于国庆前和国庆后,与此对应的是国庆中白天较弱(2.79 ± 2.12)m/s 和夜间较强的风速(4.18 ± 2.31)m/s。在一定程度上,夜间输送也为高浓度现象做出了贡献,且晚上温度较低,白天大量生成的 PAN 不易热解去除,二者的综合作用造成了 PAN 的本地富集。

国庆前,PAN 和 NO_2 日变化趋势相对一致,均在中午 13:00 出现峰值,最低值相继出现在 18:00 和 19:00,晚上分别于 20:00 和 21:00 出现第二次浓度升高的现象,到零点均达到夜间峰值,白天的趋势符合光化学生成特征,而夜间浓度升高与输送等其他因素有很大关系。 O_3 最低值在中午 11:00,15:00 达到白天峰值,为光化学反应生成阶段,较 PAN 和 NO_2 延迟 2h,随后到 19:00 开始第二轮浓度升高,较 PAN 和 NO_2 提前 1~2h。

国庆期间,PAN 和 NO_2 均在 11:00 达到峰值,而 O_3 、NO 出现谷值,说明此时 O_3 更多和 NO 反应生成 NO_2 ,14:00 后 PAN、 O_3 、 NO_2 浓度逐渐升高,傍晚也未因太阳辐射减弱而降低,分别于 19:00、20:00、20:00 达到晚上峰值。与国庆前类似,国庆中主要与日

间的累积和傍晚输送有关。而且国庆中 NO 浓度的日变化特征与国庆前后差异较大,中午最低,再次证明了国庆期间活跃的光化学反应。

国庆后 PAN 和 NO₂ 与国庆前相比差别较大,在

中午 13:00 出现谷值,此时温度最高,可能由于 PAN 前体物等不足导致热解大于生成。除 O₃ 在凌晨 05:00 到达最高值外,PAN 和 NO₂ 峰值均在零点出现,此现象更多与输送有关。

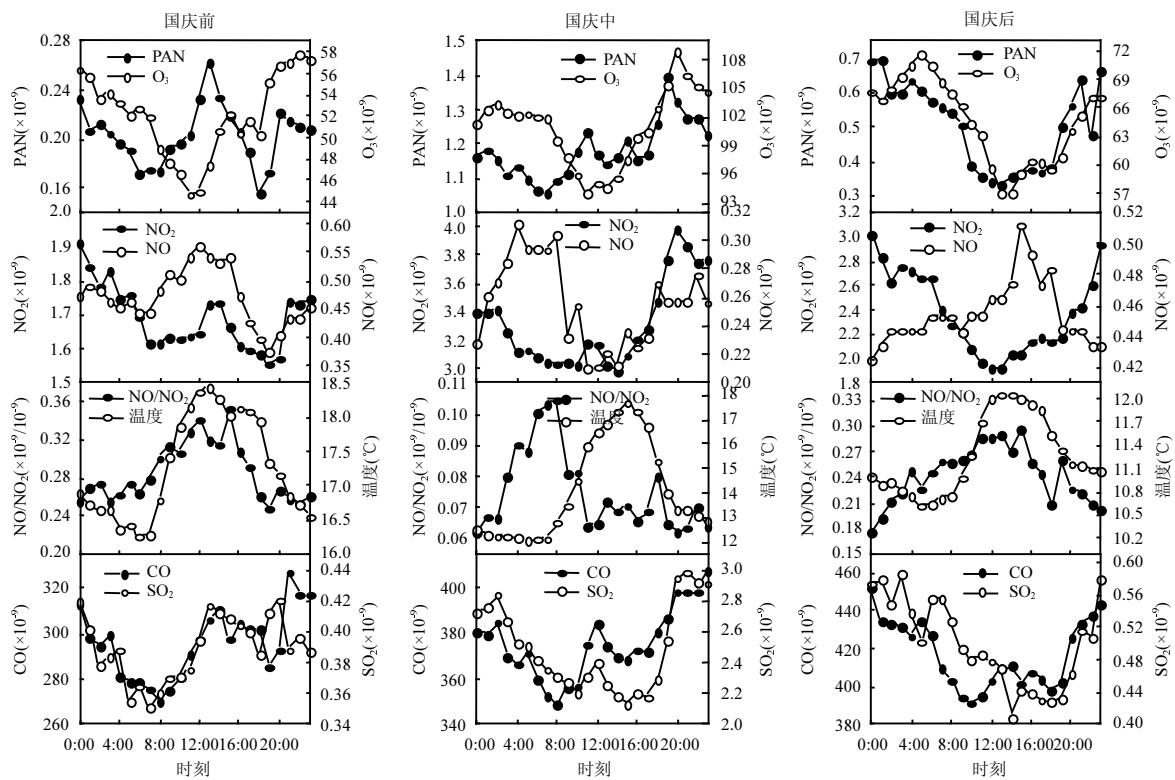


图 2 国庆前、中、后站点 PAN、O₃、NO₂、NO、NO/NO₂、温度、CO 和 SO₂ 日变化特征

Fig.2 Diurnal variations of PAN, O₃, NO₂, NO, NO/NO₂ ratio and temperature at the Mt. TJ before, during and after the holiday

2.2 PAN 与其他污染物的关系

2.2.1 PAN 与 O₃ 的关系分析 同作为光化学二次氧化产物, PAN 和 O₃ 有着共同的前体物(如 NO₂ 和部分 VOCs)。O₃ 的来源相对更为丰富, 前体物种类也更多, 而仅有能转化成 PA 自由基(CH₃CO·)的 VOCs 能参与生成 PAN^[29]。研究期间 PAN 和 O₃ 的小时均值呈现非常好的相关性($r=0.898$)(图 3(a)), 表明 PAN 和 O₃ 的来源基本相同, 如相似前体物的光化学反应生成或者同源区域的输送。国庆前($r=0.33$)PAN 和 O₃ 的相关性明显低于国庆中($r=0.82$)和国庆后($r=0.72$)。说明国庆前较清洁的环境条件下, 站点大气污染物受到当地大气背景浓度、长距离区域输送、上部对流层的垂直输送等的混合影响, 也与污染物各自不同的去除途径有关。而国庆中和国庆后可能受到某一方面因素的影响较大, 进而导致相关性与国庆前不同。

PAN/O₃ 比值可作为污染气团的指示剂^[24]。研究期间,PAN/O₃ 的比值为 0.019(图 3(a)), 表示当 100×10^{-9} O₃ 通过光化学反应生成时, 约有 1.9×10^{-9} PAN 生成。该比值低于京津冀地区的望都(0.02~0.08)^[29]、华南区域背景点鹤咀(0.028)和东涌(0.043~0.058)^[35~36], 与珠三角以北的郊区站后花园(0.015~0.029)相比较为接近^[44], 而明显高于中国西部偏远背景站瓦里关(0.004)^[16]。值得注意的是, 国庆期间 PAN/O₃ 为 0.025, 远远高于国庆前比值(0.004)。天井山背景站虽然位于较为偏远的森林地区, 但依然有强烈的光化学反应发生, 说明国庆假期间大规模人口流动的变化对背景站点污染物成分和浓度影响较大。且珠三角城市群作为四大人口集散中心之一, 也可能发挥了不可忽视的作用。

可以通过 O₃/PAN 截距估算 O₃ 的大气背景浓度。本文(图 3(b))获取到观测期间站点 O₃ 背景浓度为

$(46.22 \pm 0.65) \times 10^{-9}$.根据 Vingarzan^[45]报道,北半球中纬度地区的 O_3 年平均本底水平在 $20 \times 10^{-9} \sim 45 \times 10^{-9}$ 之间,并且以每年 0.5%~2% 的速度增加.此外,华南区域背景站鹤咀(1994~2018 年间为 $0.35 \times 10^{-9}/a$)^[46]和东涌(2005~2014 年秋季为 $0.67 \times 10^{-9}/a$)^[47]的 O_3 水平也总体增加.因此,本研究获得的 O_3 大气背景浓度较能代表我国南方的区域背景 O_3 水平.

2.2.2 国庆期间 PAN 与 NO_x 的关系 从化学反应式(1)~式(3)可看出,PAN 的生成与 NO_2 、NO 密切相关.PAN 与 NO_2 相关性如图 3(c)所示,研究期间 PAN 与 NO_2 也有着很强的相关性($r=0.87$),而国庆中($r=0.77$)略微低于国庆前($r=0.79$)和国庆后($r=0.86$).表明一定程度上,PAN 的生成主要取决于 NO_2 ,而导致国庆中相对较弱的相关性可能与外来源的输入有关.另外,值得一提的是,本研究的 NO_2 测量仪器所

使用的钼转换器可能导致 NO_2 观测受到 HNO_3 、PAN 或其他活性氮的干扰^[48].在 NO_x 较为缺乏的偏远地区或森林地区, HNO_3 和 PAN 可能对 NO_2 的测量产生较大影响,从而导致 NO_2 浓度的高估^[49].因此,这也可能是造成假期间 PAN 和 NO_2 的相关性差异的原因之一.

PAN 与 NO/NO_2 表现出负相关关系(图 3(d), $r=-0.69$),这与 PAN 的热解途径有关.如反应式(3),当 NO/NO_2 比值较低,PA 自由基通过与 NO 反应的去除降低,从而更多的 PA 自由基参与到与 NO_2 的反应,最终生成 PAN.PAN 和 NO/NO_2 的函数为:[PAN]= $0.069[NO/NO_2]+0.10$, $r=0.63$, $P<0.05$).显然,高浓度 PAN 通常出现在 NO/NO_2 比值较低的时候,进一步证实了 NO 对 PAN 去除的重要作用.本研究获取的 PAN 与 NO_x 的相关性与其他偏远地区的研究较为一致^[3~4].

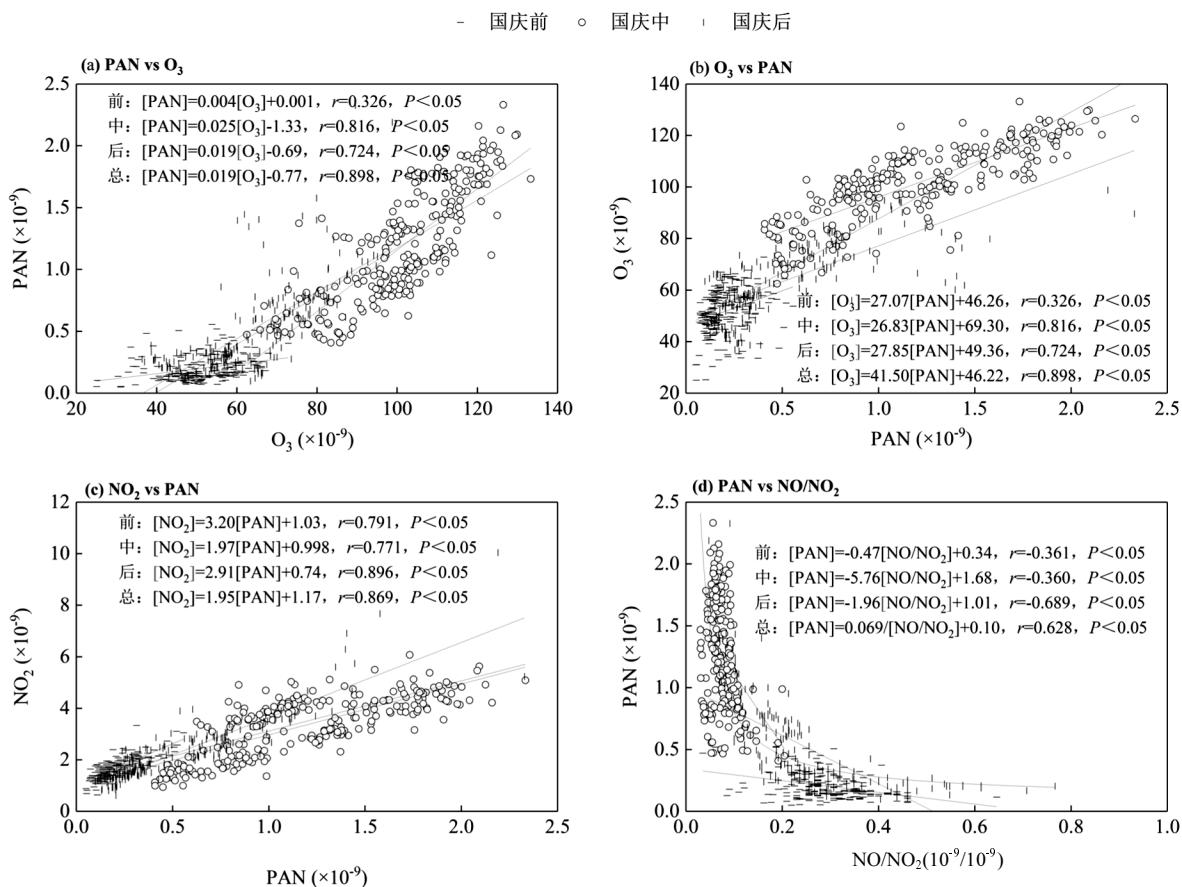


图 3 国庆前、中、后 (a) PAN 与 O_3 、(b) O_3 与 PAN、PAN 与(c) NO_2 以及(d) NO/NO_2 的散点图与拟合曲线

Fig.3 Scatterplots showing the relationships between (a) PAN and O_3 , (b) O_3 and PAN, PAN and (c) NO_2 , (d) NO/NO_2 at the Mt. TJ, respectively, before, during and after the holiday

2.2.3 PAN 与前体物 PA 自由基的关系 如图 4 所示,研究期间 PA 自由基浓度均值为 $(0.10 \pm 0.07) \times 10^{-12}$,

范围为 $(0.02 \sim 0.42) \times 10^{-12}$.国庆中 PA 自由基体积浓度 $(0.15 \pm 0.07) \times 10^{-12}$,高于国庆前 $(0.08 \pm 0.04) \times 10^{-12}$ 和国

庆后 $(0.005\pm0.03)\times10^{-12}$.一般来说, PA 自由基浓度白天较晚上高,但本站点国庆前、中、后 PA 自由基最大浓度出现时间有一定差异,分别在 13:00($0.23\pm0.005)\times10^{-12}$ 、15:00($0.42\pm0.09)\times10^{-12}$ 和 21:00($0.18\pm0.05)\times10^{-12}$.如前文所述,可能由于 NO_2 浓度被高估,导致 PA 自由基浓度被低估.但目前估算的 PA 自由基浓度依然较高.如高于珠三角郊区站点(2012 年 5 月~10 月: 0.072×10^{-12})^[38]、中国西南郊区站点[2012 年 12 月: $(0.002\sim0.023)\times10^{-12}$]^[50]、美国华盛顿上空自由对流层[1997 年 8 月: $(0.002\sim0.003)\times10^{-12}$]^[51],以上站点均使用同一种 PA 估算方法.由于 PA 自由基主要通过光化学反应产生,因此本文中相对较高浓度的 PA 自由基表明在目前的森林区域中有很强的光化学氧化过程.

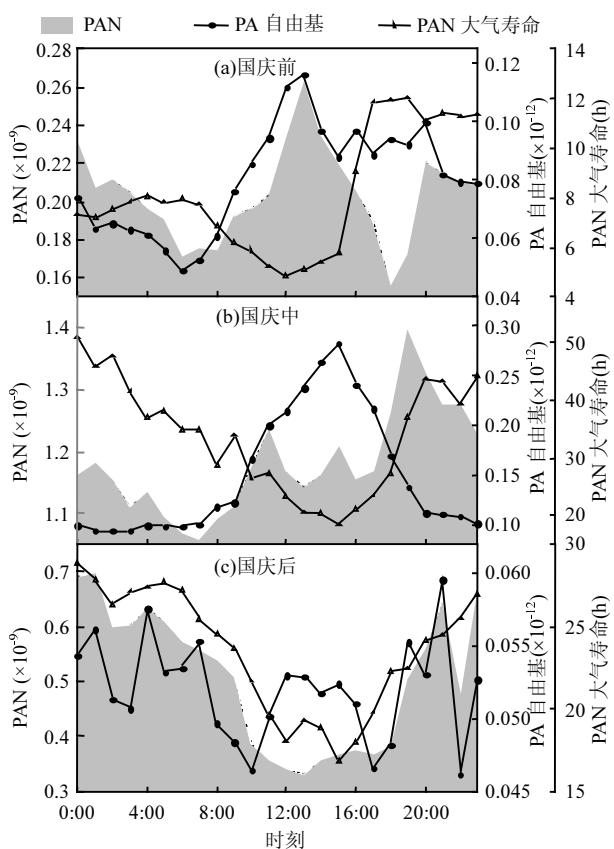


图 4 国庆前、中、后 PAN 与 PA 和 PAN 大气寿命的日变化特征

Fig.4 Diurnal variations of PAN、PA radical and PAN lifetime before, during and after the holiday at Mt. TJ during 19Sep ~ 19Oct 2018

PA 自由基直接来自少量 OVOC 的光解和 $\text{OH}/\text{NO}_3/\text{O}_3$ 氧化,例如乙醛、丙酮、乙二醛(GLY)、

甲基乙二醛(MGLY)、甲基乙烯基酮(MVK)、甲基丙烯醛(MACR)、甲乙酮(MEK)^[1,36],其中大多数源于一次前体物 VOCs 的氧化,如异戊二烯^[52].本文中,较高浓度的 PA 自由基与之前的研究非常吻合,这些研究表明,异戊二烯大气含量相对较低,而其氧化产物,例如 MVK, MACR, GLY 和 MGLY 的含量较高,体现出天井山站点较强的大气氧化性^[20,53].

2.3 PAN 的潜在来源分析

2.3.1 PAN 的大气寿命 PAN 的输送距离取决于其大气寿命,可通过其热解速率估算 PAN 的大气寿命(式(5)).相关研究也表明 PAN 的热解速率依赖于温度和 NO/NO_2 比值^[24].本文中,估算 PAN 的大气寿命均值为 $(21.46\pm16.11)\text{h}$,范围在 $(2.26\sim84.79)$ h 之间(图 4).其中,国庆前、后 NO/NO_2 比值接近,分别为 0.29 和 0.24;而温度差别较大,分别为 17.27°C 和 11.26°C .这两时段 PAN 的大气寿命相差近 2 倍,温度较低的国庆后大气寿命较长,为 23.5h (国庆前: 8.2h).国庆中温度均值介于国庆前后之间(14.12°C),但 NO/NO_2 比值(0.08)远低于国庆前后,表现出更长的大气寿命(33.38h).说明一般情况下,当 NO 体积浓度变化不大时,低温下 PAN 大气寿命更长,利于累积和输送,而当大气中 NO 浓度较高时,PAN 的去除效率大大提高.特别在 NO_x 较贫乏的森林地区, NO/NO_2 对 PAN 大气寿命起了决定性作用,在低 NO 和低温的共同作用下更有利 PAN 的长距离输送和累积,为国庆期间较高的 PAN 浓度水平发挥了重要贡献.

2.3.2 区域传输 一般情况下,温度较低的时候,PAN 可以从污染源区远距离传输到干净的偏远地区,特别是低 NO_x 的区域,从而影响当地大气化学组分^[54],如前文所示,南岭背景地区大气 PAN、 O_3 、 NO_2 、 SO_2 在国庆期间均表现出晚上大于白天的现象,除了可能受到白天强烈的光化学反应产生的累积之外,还有其他途径造成 PAN 等光化学污染物浓度的上升,如潜在的 HONO 源对低温环境下高浓度 PAN 的影响^[55],其中一部分源于夜间外来源的输送.

通过后向轨迹模型可大概了解研究期间外来输送气团的可能来源途径.由图 5 可见,国庆前后站点主要受到近地面低速气团的影响,比如湖南南部、广东西部和北部地区.而污染物浓度较高的国庆期间,风速较强,且气团海拔相对较高,表明受到长距离输送的影响,如中国的中部地区.

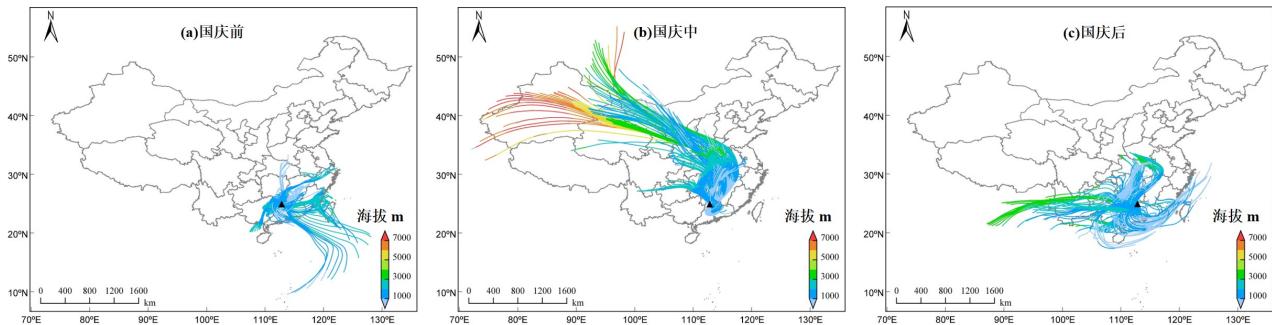
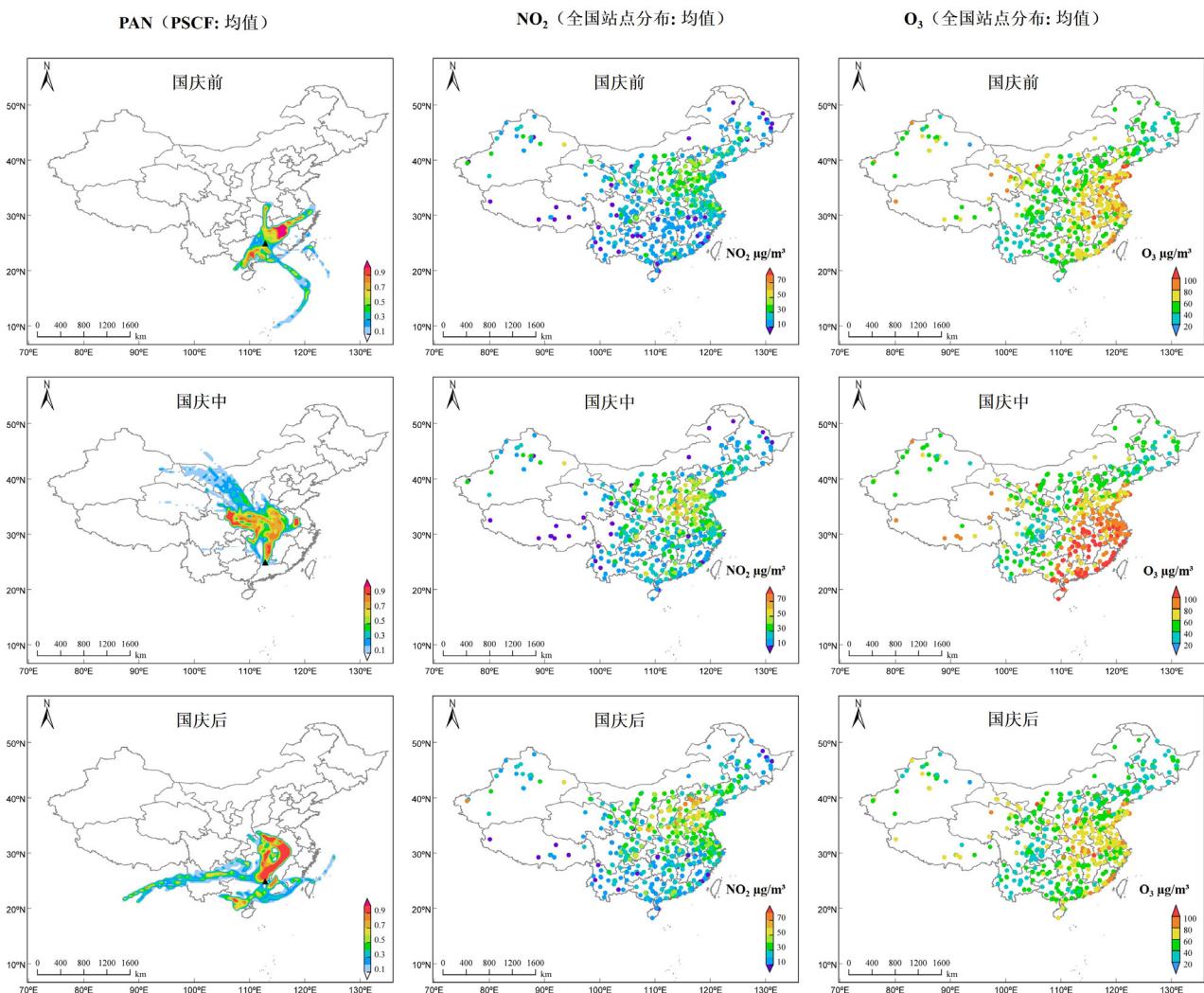


图 5 国庆前、中、后站点气团 72h 后向轨迹

Fig.5 The 72-hour backward trajectories of air masses arrived at Mt TJ before, during and after the holiday

图 6 国庆前、中、后站点 PAN 的潜在源贡献分布和 O₃、NO₂ 质量浓度全国分布Fig.6 PSCF maps of PAN, as well as the spatial distribution of O₃, NO₂ in China, before, during, and after the holiday

为进一步了解高浓度气团可能的来源区域,对 PAN 污染物进行潜在源贡献分布分析(图 6)。从图 6 可看出,国庆前、中、后均有高浓度 PAN 气团从站点的东北方向输入。其中国庆前和国庆后 PAN 高浓度

气团主要受到站点附近地区影响,如江西中部和广西东南部、湖南东南部等;国庆假期间高浓度 PAN 气团来源更明显,主要来自湖南、湖北、河南等华中地区。从同期的 O₃、NO₂ 全国站点图(图 6)也可看出,较高

浓度的 O₃ 污染物主要集中在中国的东部和东南地区,与站点观测到的 PAN、O₃ 较高浓度相对一致。而较高浓度的 NO₂ 主要分布在我国的中部地区,在强风带动下(如国庆中)可长距离输送至 NO_x 较缺乏的南岭森林站点,进而促进 PAN 的光化学反应生成,为站点高浓度 PAN 现象发挥不可忽视的作用。

3 结论

3.1 研究期间, PAN 浓度高于国内外大部分背景地区,国庆期间 PAN、O₃、NO₂、CO 和 SO₂ 体积浓度均明显高于国庆前后,而 NO 浓度、NO/NO₂ 分布相反,国庆中最低;表明站点 2018 年国庆假期间光化学反应活跃,加上污染物的不易扩散造成国庆后的污染物累积。

3.2 国庆中 PAN 日峰值在白天 11:00 出现,较国庆前早 2h, 而国庆后在 13:00 出现 PAN 和 NO₂ 谷值。3 个时段中 PAN 在晚上仍有较高浓度水平,体现夜间区域输送和本地累积的贡献。

3.3 通过 O₃/PAN 的线性拟合,获得站点 O₃ 的大气背景浓度为 $(46.22 \pm 0.65) \times 10^{-9}$,体现了华南区域较强的大气氧化环境。

3.4 国庆前和国庆后 NO/NO₂ 比值差别不大,温度越低时 PAN 大气寿命越长(分别为 8.2 和 23.5h)。当温度差别不大,但 NO/NO₂ 比值较低时, PAN 的大气寿命明显增加(为 33.38h)。

3.5 国庆期间污染物气团主要来自湖南、江西、湖北、河南等华中地区,除了对 PAN 污染物的区域输送外,在东北风作用下,华北华中地区可能也给站点带来丰富的 NO₂ 前体物,而国庆前、后污染物主要受到站点附近及南部地区的气团低速运动影响。

参考文献:

- [1] Xue L K, Wang T, Wang X F, et al. On the use of an explicit chemical mechanism to dissect peroxy acetyl nitrate formation [J]. Environmental Pollution, 2014,195:39–47.
- [2] Fiore A M, Fischer E V, Milly G P, et al. Peroxy acetyl nitrate (PAN) measurements at northern midlatitude mountain sites in April: a constraint on continental source–receptor relationships [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018,18(20):15345–15361.
- [3] Lee G, Choi H S, Lee T, et al. Variations of regional background peroxyacetyl nitrate in marine boundary layer over Baengyeong Island, South Korea [J]. Atmospheric Environment, 2012,61:533–541.
- [4] Singh H B, Salas L J, Ridley B A, et al. Relationship between peroxyacetyl nitrate and nitrogen oxides in the clean troposphere [J]. Nature, 1985,318(6044):347–349.
- [5] Yang Y, Wang Y H, Yao D, et al. Significant decreases in the volatile organic compound concentration, atmospheric oxidation capacity and photochemical reactivity during the National Day holiday over a suburban site in the North China Plain [J]. Environmental Pollution, 2020,263:114657.
- [6] 李云婷,王占山,安欣欣,等.2015 年“十一”期间北京市大气重污染过程分析 [J]. 中国环境科学, 2016,36(11):3218–3226.
- [7] Li Y T, Wang Z S, An X X, et al. Analysis on a heavy air pollution process in Beijing during National Day holiday, 2015 [J]. China Environmental Science, 2016,36(11):3218–3226.
- [8] Jones A M, Yin J, Harrison R M. The weekday–weekend difference and the estimation of the non–vehicle contributions to the urban increment of airborne particulate matter [J]. Atmospheric Environment, 2008,42(19):4467–4479.
- [9] Tan P H, Chou C, Liang J Y, et al. Air pollution “holiday effect” resulting from the Chinese New Year [J]. Atmospheric Environment, 2009,43(13):2114–2124.
- [10] Zhou G Z, Song B B, Luo Y P, et al. Holiday effects on ambient air quality in Changsha during 2016 [J]. Environmental Monitoring in China, 2018,34(4):68–76.
- [11] Wang P, Shen J Y, Xia M, et al. Unexpected enhancement of ozone exposure and health risks during National Day in China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 2021,(1302):1–15.
- [12] 沈 劲,刘瑞菲,晏平仲,等.2018 年国庆前后广东省臭氧污染过程分析 [J]. 安全与环境工程, 2020,27(1):75–80.
- [13] Shen J, Liu Y F, Yan P Z, et al. Analysis of ozone pollution process in Guangdong province around the National Day in 2018 [J]. Safety and Environmental Engineering, 2020,27(1):75–80.
- [14] Guo W Q. Analysis of the continuous ozone pollution process during the National Day of 2018 in Shantou [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2020,48(16):111–115.
- [15] Yu D, Tan Z F, Lu K D, et al. An explicit study of local ozone budget and NO_x-VOCs sensitivity in Shenzhen China [J]. Atmospheric Environment, 2020,224:117304.
- [16] Xu X B, Zhang H L, Lin W L, et al. First simultaneous measurements of peroxyacetyl nitrate (PAN) and ozone at Nam Co in the central Tibetan Plateau: impacts from the PBL evolution and transport processes [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018,18(7):5199–5217.
- [17] Zhang J M, Wang T, Ding A J, et al. Continuous measurement of peroxyacetyl nitrate (PAN) in suburban and remote areas of western China [J]. Atmospheric Environment, 2009,43:228–237.
- [18] Chen P-Y, Tan P-H, Chou C C-K, et al. Impacts of holiday

- characteristics and number of vacation days on “holiday effect” in Taipei: implications on ozone control strategies [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 202: 357–369.
- [18] Qiu Y, Ma Z, Li K. A modeling study of the peroxyacetyl nitrate (PAN) during a wintertime haze event in Beijing, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650(Pt 2): 1944–1953.
- [19] 张诗炀, 龚道程, 王好等. 南岭国家大气背景站异戊二烯的在线观测研究 [J]. *中国环境科学*, 2017, 37(7): 2504–2512.
Zhang S Y, Gong D C, Wang H, et al. Online measurement of isoprene at a national air background monitoring station in the Nanling Mountain, South China [J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(7): 2504–2512.
- [20] Gong D C, Wang H, Zhang S Y, et al. Low-level summertime isoprene observed at a forested mountaintop site in southern China: implications for strong regional atmospheric oxidative capacity [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(19): 14417–14432.
- [21] 陈志强, 黄伟, 华道柱, 等. 大气 PAN 在线分析系统的研制 [J]. *现代科学仪器*, 2016, (5): 33–37.
Chen Z Q, Huang W, Hua D Z, et al. Development of on-line analytic system of atmospheric peroxyacetyl nitrate [J]. *Modern Scientific Instruments*, 2016, (5): 33–37.
- [22] Hu Y J, Fu H B, Bernstein E R. Generation and detection of the peroxyacetyl radical in the pyrolysis of peroxyacetyl nitrate in a supersonic expansion [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110(8): 2629–2633.
- [23] Talukdar R K, Burkholder J B, Schmolter A M, et al. Investigation of the loss processes for peroxyacetyl nitrate in the atmosphere: UV photolysis and reaction with OH [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1995, 100(D7): 14163–14173.
- [24] Liu L, Wang X F, Chen J M, et al. Understanding unusually high levels of peroxyacetyl nitrate (PAN) in winter in Urban Jinan, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 71: 249–260.
- [25] Tuazon E C, Carter W P, Atkinson R. Thermal decomposition of peroxyacetyl nitrate and reactions of acetyl peroxy radicals with nitric oxide and nitrogen dioxide over the temperature range 283–313K [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1991, 95(6): 2434–2437.
- [26] Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, et al. Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: Supplement V. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry [J]. *atmosphere environmental*, 1996, 30(22): 3903–3904.
- [27] Stein A F, Draxler R R, Rolph G D, et al. NOAA’s HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System [J]. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 2015, 96(12): 2059–2077.
- [28] Wang Y Q. MeteoInfo: GIS software for meteorological data visualization and analysis [J]. *Meteorological Applications*, 2007, 14(2): 117–129.
- [29] Zhang B Y, Zhao B, Zuo P, et al. Ambient peroxyacetyl nitrate concentration and regional transportation in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 166: 543–550.
- [30] Wei W, Zang J, Wang X, et al. Peroxyacetyl nitrate (PAN) in the border of Beijing, Tianjin and Hebei of China: Concentration, source apportionment and photochemical pollution assessment [J]. *Atmospheric Research*, 2020, 246: 105106.
- [31] Polissar A V, Hopke P K, Harris J M. Source regions for atmospheric aerosol measured at Barrow, Alaska [J]. *Environmental science & technology*, 2001, 35(21): 4214–4226.
- [32] GB 3095–2012 环境空气质量标准 [S].
GB 3095–2012 Ambient air quality standards [S].
- [33] Qiu Y L, Ma Z Q, Lin W L, et al. A study of peroxyacetyl nitrate at a rural site in Beijing based on continuous observations from 2015 to 2019 and the WRF-Chem model [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2020, 14(4): 1–11.
- [34] Qiu Y L, Ma Z Q, Li K, et al. Markedly Enhanced Levels of Peroxyacetyl Nitrate (PAN) During COVID-19 in Beijing [J]. *Geophysical Research Letters*, 2020, 47(19): 1–10.
- [35] Xu Z, Xue L K, Wang T, et al. Measurements of Peroxyacetyl Nitrate at a Background Site in the Pearl River Delta Region: Production Efficiency and Regional Transport [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2015, 15(3): 833–841.
- [36] Zeng L W, Fan G J, Lyu X P, et al. Atmospheric fate of peroxyacetyl nitrate in suburban Hong Kong and its impact on local ozone pollution [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252: 1910–1919.
- [37] 周炎, 岳玎利, 钟流举, 等. 广东鹤山地区夏季大气中 PAN 污染特征 [J]. *环境监测管理与技术*, 2013, 25(4): 24–27.
Zhou Y, Yue D L, Zhong L J, et al. Properties of atmospheric PAN pollution in Heshan during summer time [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2013, 25(4): 24–27.
- [38] Wang B G, Zhu D, Zou Y, et al. Source analysis of peroxyacetyl nitrate (PAN) in Guangzhou, China: a yearlong observation study [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 2015, 15(12): 17093–17133.
- [39] Wang B, Shao M, Roberts J M, et al. Ground-based on-line measurements of peroxyacetyl nitrate (PAN) and peroxypropionyl nitrate (PPN) in the Pearl River Delta, China [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2010, 90(7): 548–559.
- [40] Zhang L, Jaffe D A, Gao X, et al. A quantification method for peroxyacetyl nitrate (PAN) using gas chromatography (GC) with a non-radioactive pulsed discharge detector (PDD) [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 179: 23–30.
- [41] LaFranchi B W, Wolfe G M, Thornton J A, et al. Closing the peroxy acetyl nitrate budget: observations of acyl peroxy nitrates (PAN, PPN, and MPAN) during BEARPEX 2007 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9(19): 7623–7641.
- [42] Deolal S P, Henne S, Ries L, et al. Analysis of elevated springtime levels of Peroxyacetyl nitrate (PAN) at the high Alpine research sites Jungfraujoch and Zugspitze [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(22): 12553–12571.
- [43] Deolal S P, Staehelin J, Brunner D, et al. Transport of PAN and NO_y from different source regions to the Swiss high alpine site Jungfraujoch [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 64: 103–115.
- [44] Yuan J, Ling Z H, Wang Z, et al. PAN–Precursor Relationship and Process Analysis of PAN Variations in the Pearl River Delta Region [J]. *atmosphere*, 2018, 9(372): 1–16.
- [45] Vingarzan R. A review of surface ozone background levels and trends [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(21): 3431–3442.

- [46] Wang T, Dai J, Lam K S, et al. Twenty - Five Years of Lower Tropospheric Ozone Observations in Tropical East Asia: The Influence of Emissions and Weather Patterns [J]. Geophysical Research Letters, 2019,46(20):11463–11470.
- [47] Wang Y, Wang H, Guo H, et al. Long-term O₃-precursor relationships in Hong Kong: field observation and model simulation [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017,17(18):10919–10935.
- [48] Dickerson R R, Anderson D C, Ren X. On the use of data from commercial NO_x analyzers for air pollution studies [J]. Atmospheric Environment, 2019,214:116873.
- [49] Xu Z, Wang T, Xue L K, et al. Evaluating the uncertainties of thermal catalytic conversion in measuring atmospheric nitrogen dioxide at four differently polluted sites in China [J]. Atmospheric Environment, 2013,76:221–226.
- [50] Zhu H L, Gao T Y, Zhang J B. Wintertime characteristic of peroxyacetyl nitrate in the Chengyu district of southwestern China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018,25(23):23143–23156.
- [51] Gaffney J S, Marley N A, Steele H D, et al. Aircraft measurements of nitrogen dioxide and peroxyacetyl nitrates using luminol chemiluminescence with fast capillary gas chromatography [J]. Environmental Science & Technology, 1999,33(19):3285–3289.
- [52] Toma S, Bertman S, Groff C, et al. Importance of biogenic volatile organic compounds to acyl peroxy nitrates (APN) production in the southeastern US during SOAS 2013 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019,19(3):1867–1880.
- [53] Lv S, Gong D, Ding Y, et al. Elevated levels of glyoxal and methylglyoxal at a remote mountain site in southern China: Prompt in-situ formation combined with strong regional transport [J]. Science of The Total Environment, 2019,672:869–882.
- [54] Zhang H L, Xu X B, Lin W L, et al. Wintertime peroxyacetyl nitrate (PAN) in the megacity Beijing: Role of photochemical and meteorological processes [J]. Journal of Environmental Sciences-China, 2014,26(1):83–96.
- [55] Zhang J W, Guo Y T, Qu Y, et al. Effect of potential HONO sources on peroxyacetyl nitrate (PAN) formation in eastern China in winter [J]. Journal of Environmental Sciences, 2020,94:81–87.

致谢：本研究的现场观测由广东省韶关市环境保护监测中心、天井山林场和暨南大学环境与气候研究院邓硕老师等协助完成，在此表示感谢。

作者简介：廖敏萍(1994-),女,广西梧州人,暨南大学硕士研究生,主要从事大气活性氮方面的研究。